

У спеціалізовану вчену раду Д 35.052.21
Національного університету «Львівська політехніка»

ВІДГУК

офіційного опонента д.т.н., проф. Готри Олександри Зенонівни
на дисертаційну роботу **Пашкевича Володимира Зеновійовича**
на тему **«Розвиток фізичних засад створення чутливих елементів
термометрів опору та термоелектричних перетворювачів»**,
представлену на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за
спеціальністю

05.11.04 – прилади та методи вимірювання теплових величин

Актуальність теми.

Важливою науковою проблемою в галузі температурних вимірювань є забезпечення високих метрологічних та експлуатаційних характеристик засобів температурних вимірювань, що потребує, в першу чергу, розроблення сенсорів, здатних зберігати свої характеристики, зокрема, стабільність і відтворюваність у широкому діапазоні температур та впродовж тривалого часу експлуатації. Досліджені автором термометричні матеріали відносяться до класу найбільш досліджуваних термоелектричних матеріалів у світових наукових центрах, які володіють високою ефективністю перетворення теплової енергії в електричну. Стабільність та відтворюваність кінетичних властивостей термометричних матеріалів залежить від стабільності кристалічної та електронної структур матеріалів, з яких вони виготовлені. Усунення та мінімізація неконтрольованих змін термометричних характеристик є можливою при запровадженні нових напівпровідникових матеріалів та фізичних принципів оптимізації їхніх властивостей, а також сучасних методів моделювання цих властивостей.

Таким чином, тематика дисертаційних досліджень *Пашкевича В.З.*, які полягають у створенні нових чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками, встановленні основних закономірностей функцій перетворення чутливих елементів термоперетворювачів та розробленні принципів керування ними шляхом

запровадженням сучасних *методів моделювання* властивостей, є актуальною задачею, розв'язанню якої присвячена його робота.

Обґрунтованість та достовірність отриманих результатів.

Наукові положення висновки та рекомендації сформульовані у дисертаційній роботі *Пашкевича В. З.* достатньо обґрунтовані та достовірні з огляду на:

- коректну постановку мети і завдань дослідження та застосування адекватних методів досліджень;
- коректне використання положень математичного моделювання властивостей термометричних матеріалів та засобів вимірювання температури;
- великий обсяг проведених експериментальних досліджень, зокрема: вимірювання температурних залежностей коефіцієнта термо-ерс, питомого електроопору та магнітної сприйнятливості, дослідження кристалічної структури матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів методами рентгенівського та спектрального аналізів, металографії, температурної та часової стабільності та відтворюваності властивостей термометричних матеріалів, які співпадають з результатами математичного моделювання;
- логічне та чітке формулювання результатів досліджень, щодо запропонованих технічних рішень і очікуваних властивостей розроблених засобів температурних вимірювань метрологічними дослідженнями.

Наукова новизна та значення результатів досліджень. Основні наукові положення, висновки і рекомендації, отримані автором і представлені в дисертації, безпосередньо пов'язані з досягненням мети досліджень.

До основних наукових здобутків *дисертанта* слід віднести:

1. *Розвинуто принципи керування* термометричними характеристиками (функціями перетворення) чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів шляхом використання сучасних методів моделювання, зокрема, лінійного методу приєднаних плоских хвиль (FLAPW) та циклічного покрокового корегування початкових умов розрахунків з параметрами експериментальних вимірювань функцій перетворення, що дозволило підвищити точність моделювання і отримати

чутливі елементи термоперетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

2. *Вперше* проведено моделювання властивостей матеріалів чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, зокрема, питомого електроопору ρ , коефіцієнта термо-ерс α , питомої магнітної сприйнятливості χ , розподілу густини електронних станів (DOS), зонної структури, ширини забороненої зони ε_g , глибини залягання рівня Фермі ε_F , термодинамічних властивостей, зокрема, ентальпії змішування $\Delta H_{mix}(x)$ та вільної енергії $\Delta G(x)$ (потенціал Гельмгольца), а також структурних параметрів шляхом запровадження розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT), що дозволило підвищити точність моделювання, встановити умови існування однозначних залежностей функцій перетворення, межі існування та використання матеріалів термоперетворювачів, а також отримати чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками.

3. *Вперше* встановлено закономірності функцій перетворення отриманих чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі досліджених термометричних матеріалів з однозначними залежностями та високим значенням електроопору і термо-ерс, що підвищує точність та розширяє діапазон температурних вимірювань одним термометром. Чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, виготовлені з термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{V}_{1-x}\text{Ti}_x\text{FeSb}$ та $\text{VFe}_{1-x}\text{Ti}_x\text{Sb}$ можуть використовуватися для температурних вимірювань за наявності магнітного поля, оскільки є парамагнетиками Паулі.

4. *Вперше* отримана лінійка чутливих елементів термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками у діапазоні 4,2–1300 К, в яких залежно від знака термо-ерс провідників формувалася термоелектрична пара платина-термометричний матеріал, платинород-термометричний матеріал або термометричний матеріал (M1)-термометричний матеріал (M2), що підвищує точність та розширює діапазон температурних вимірювань одним термометром.

5. *Вперше* отримана лінійка чутливих елементів термометрів опору на основі досліджених термометричних матеріалів з однозначними

залежностями та високими значеннями температурного коефіцієнта опору (ТКО), що підвищує точність та розширює діапазон температурних вимірювань одним термометром.

Практичне значення результатів роботи у тому, що проведені дослідження дали можливість отримати нові чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів зі стабільними та відтворюваними характеристиками за температур $T=4,2\div 1300$ К.

Про практичне значення основних результатів дисертаційного дослідження свідчать їх впровадження на ряді підприємств і науково-дослідних організацій України, а саме: в ПрАТ НВО “Термоприлад”, АТ “Львівський хімічний завод”, м. Львів, та у навчальному процесі та при виконанні науково-дослідних робіт у Національному університеті “Львівська політехніка” на кафедрах інформаційно-вимірювальних технологій та електронних засобів інформаційно-комп’ютерних технологій.

Структура дисертації та зміст розділів. Дисертаційна робота *Пашкевича В.З.* складається з анотації, вступу, п’яти розділів, висновків, списку використаної літератури з 112 найменувань та п’яти додатків. Загальний обсяг дисертації 268 сторінок, з них 244 – основного тексту, та включає 109 рисунків і 15 таблиць.

Оцінка змісту роботи, її завершеність та дотримання принципів доброчесності.

За своїм змістом дисертаційна робота *Пашкевича Володимира Зеновійовича «Розвиток фізичних засад створення чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів»* є завершеною науковою працею та відповідає паспорту спеціальності 05.11.04 – прилади та методи вимірювання теплових величин.

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота *Пашкевича В. З.* є результатом самостійної роботи здобувача і не містить елементів фальсифікації, компіляції, фабрикації, плагіату та запозичень, а 4,13% текстових збігів є результатом усталеної термінології та дотримання правил оформлення дисертаційних робіт. Використані ідеї, результати і тексти інших авторів мають належне посилання на відповідне джерело.

У представленій дисертаційній роботі відсутні результати наукових досліджень кандидатської дисертації *Пашкевича В.З.*

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету і завдання досліджень, наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, відображено зв'язок з виконаними НДР, особистий внесок здобувача в публікаціях, наведено відомості про апробацію, реалізацію та впровадження результатів роботи.

У **першому розділі** проведено аналіз сучасних методів та засобів температурних вимірювань. Показано, що термометри опору з традиційних напівпровідників володіють відносно низькою верхньою межею температурних вимірювань.

Чутливі елементи термоелектричних перетворювачів, реалізовані на основі інтерметалічних напівпровідників дають змогу розширити діапазон температурних вимірювань до 1300 К. Проте такі термоперетворювачі мають обмежене використання за високих температур через нестабільність їхніх характеристик та наявності зовнішнього магнітного поля. Показано, що причиною нестабільності термометричних характеристик термоелектричних перетворювачів на основі інтерметалічних напівпровідників є застосування методу Korringa-Kohn-Rostoker (KKR), який враховує лише валентні електрони атомів, що суттєво спотворює результати розрахунків. Зроблено висновок про те, що проблема розширення діапазону температурних вимірювань чутливими елементами термоелектричних перетворювачів та термометрів опору на основі напівпровідників, що забезпечує прогнозованість та стабільність їхніх характеристик, може бути вирішена шляхом запровадження сучасних методів моделювання властивостей та нових термометричних матеріалів, структура яких не змінюється з температурою.

На основі проведеного в першому розділі аналізу *здобувач* сформулював науково-прикладну проблему дисертаційного дослідження, мету та завдання дослідження.

Другий розділ присвячений опису методів та засобів теоретичних та експериментальних досліджень властивостей чутливих елементів термоперетворювачів з досліджених напівпровідникових термометричних матеріалів, обґрунтуванню вибору методу моделювання та дослідження структури чутливих елементів термоперетворювачів, методів експериментальних досліджень. Моделювання властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів

полягало в отриманні математичних моделей їхніх кристалічної та електронної структур, кінетичних та енергетичних властивостей. Порівняння результатів розрахунку та експерименту дозволяло встановити ступінь адекватності отриманих моделей, а також визначити фактори, які мають найбільший вплив на їхні властивості. Таке порівняння дозволяло *здобувачу* встановити причини розбіжностей між результатами моделювання та експерименту, а також корегувати параметри розрахунків, щоб наблизити значення експерименту та розрахунків. Запропонований *здобувачем* підхід дозволив розвинути принципи моделювання структурних, енергетичних та термодинамічних властивостей термометричних матеріалів шляхом запровадження розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT) з наступним циклічним покроковим корегуванням початкових умов розрахунків з результатами експерименту, що дозволило підвищити точність моделювання.

В третій розділ присвячений розвитку фізичних засад отримання лінійки чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками, виготовлених з напівпровідникових термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, отриманих легуванням базового напівпровідника $p\text{-LuNiSb}$ домішковими атомами Sc, Zr та V.

Для отримання чутливих елементів на основі напівпровідника $p\text{-LuNiSb}$ зі стабільними властивостями спочатку необхідно було дослідити особливості кристалічної та електронної структур, термодинамічні, енергетичні, кінетичні та магнітні властивості. Це зробить зрозумілими фізичні процеси легування $p\text{-LuNiSb}$ для отримання матеріалів чутливих елементів термоперетворювачів.

Запровадження розрахунків лінійним методом приєднаних плоских хвиль (FLAPW) у межах теорії функціоналу густини (DFT) дозволило *здобувачу* підвищити точність моделювання, а також отримати чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками. Використання даного методу дозволило *здобувачу* *розвинути принципи моделювання* структурних, енергетичних, кінетичних та термодинамічних властивостей термометричних матеріалів. При цьому *здобувачем* модифіковано метод оптимізації моделі кристалічної та

електронної структур термометричного матеріалу, при якому параметри моделювання обиралися у такий спосіб, щоб результати розрахунку електронної структури узгоджувалися з результатами вимірювання фізичних властивостей з наступним циклічним покрововим корегуванням початкових умов розрахунків з результатами експерименту, що дозволило підвищити точність моделювання.

У результаті проведених *здобувачем* досліджень було:

- Встановлено закономірності функцій перетворення чутливих елементів засобів вимірювання температури на основі новітніх термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ у діапазоні $4,2\div 1300$ К. Часова стабільність та відтворюваність термометричних характеристик отриманих чутливих елементів досліджувалася шляхом вимірювання зміни значень електроопору та термо-ерс на протязі календарного року після 25 циклів нагрів-охолодження в інтервалі $300\div 1300$ К. Було встановлено, що значення електроопору та термо-ерс залишалися незмінними за непевності значень $\pm 0,02$ К та $\pm 0,03$ К, відповідно, що дозволяє рекомендувати їх для температурних вимірювань.
- Отримано лінійку чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів $\text{Lu}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Lu}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Lu}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$ з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками у діапазоні $4,2\text{--}1300$ К. Чутливі елементи отриманих термоелектричних перетворювачів мають у $3\div 5$ разів вищу чутливість, а також дозволяють одним термометром вимірювати температуру в діапазоні $4,2\text{--}1300$ К. Відношення термо-ерс термоперетворювачів з отриманих чутливих елементів до діапазону температурних вимірювань перевищують сучасні промислові термомпари. ТКО отриманих чутливих елементів термометрів опору у $4\text{--}6$ разів перевищує ТКО чутливих елементів, виготовлених з металів.

У **четвертому розділі** представлено результати моделювання, отримання та дослідження структурних, енергетичних, кінетичних та магнітних властивостей чутливих елементів на основі напівпровідникових термометричних матеріалів $\text{Er}_{1-x}\text{Sc}_x\text{NiSb}$, $\text{Er}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSb}$ та $\text{Tm}_{1-x}\text{V}_x\text{NiSb}$, отриманих легуванням базових напівпровідників $p\text{-ErNiSb}$ та $p\text{-TmNiSb}$

домішковими атомами Sc, Zr та V.

У результаті проведених *здобувачем* досліджень було:

- Встановлено закономірності функцій перетворення чутливих елементів засобів вимірювання температури на основі досліджених термометричних матеріалів $Er_{1-x}Sc_xNiSb$, $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ та $Tm_{1-x}V_xNiSb$ з однозначними залежностями та високим значенням електроопору і термо-ерс у широкому температурному діапазоні. Було встановлено, що значення електроопору та термо-ерс залишалися стабільними з непевностями $\pm 0,025$ К та $\pm 0,035$ К, відповідно, що дозволяє рекомендувати їх для температурних вимірювань.
- *Розвинуто* метод отримання лінійки чутливих елементів термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними та експлуатаційними характеристиками за температур 4,2–1300 К, в яких термоелектрична пара формувалася за участі провідників з досліджених термометричних матеріалів $Er_{1-x}Sc_xNiSb$, $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ та $Tm_{1-x}V_xNiSb$. Відношення термо-ерс термоперетворювачів з отриманих чутливих елементів до діапазону температурних вимірювань перевищують сучасні промислові термопари.
- Розвинуто метод отримання лінійки термічно стабільних чутливих елементів термометрів опору з досліджених термометричних матеріалів $Er_{1-x}Sc_xNiSb$, $Er_{1-x}Zr_xNiSb$ та $Tm_{1-x}V_xNiSb$ за температур 4,2–1300 К. ТКО отриманих термометрів опору є більшим від ТКО металів, але менший за ТКО термометрів опору, виготовлених з напівпровідників.

У п'ятому розділі наведено результати моделювання, отримання та дослідження лінійки чутливих елементів з покращеними метрологічними і експлуатаційними характеристиками, отриманих з матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ шляхом легування *n*- $VFeSb$ атомами Ti у різний спосіб. Дослідження властивостей чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів на основі термометричного матеріалу $V_{1-x}Ti_xFeSb$ встановило можливість генерування дефектів донорної і/або акцепторної природи та появи у забороненій зоні ϵ_g відповідних енергетичних станів. Співвідношення іонізованих донорів та акцепторів дозволило визначити у $V_{1-x}Ti_xFeSb$ положення рівня Фермі ϵ_F , а керування його положенням здійснювалось відповідним легуванням напівпровідника

та дозволило прогнозовано змінювати значення електроопору $\rho(T,x)$ та коефіцієнта термо-ерс $\alpha(T,x)$. Це дало змогу *здобувачу* отримати термометричні матеріали зі стабільними властивостями за температур 1,7÷1300 К та побудувати на їхній основі чутливі елементи термоперетворювачів, функції перетворення яких є не чутливими до дії магнітного поля.

У результаті проведених *здобувачем* досліджень було розвинуто метод отримання лінійки термічно стабільних чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів з досліджених термометричних матеріалів $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$, що підвищує точність та розширює діапазон температурних вимірювань. Чутливі елементи термометрів опору та термоелектричних перетворювачів, виготовлені з термометричних матеріалів, $V_{1-x}Ti_xFeSb$ та $VFe_{1-x}Ti_xSb$ можуть використовуватися для температурних вимірювань за наявності магнітного поля, оскільки є парамагнетиками Паулі в діапазоні температур 4,2–1300 К. ТКО отриманих чутливих елементів термометрів опору у 4-6 разів перевищує ТКО чутливих елементів, виготовлених з металів, а відомі напівпровідникові термометри опору не застосовуються для вимірювання високих температур.

У додатках наведено акти впровадження результатів дисертаційної роботи в різних організаціях та установах України.

Оформлення дисертації. Дисертація написана українською мовою на належному науково-професійному рівні, характеризується завершеністю та вдалою структурою побудови. Матеріал викладено послідовно, доступно та логічно з дотриманням сучасного наукового стилю та загальноприйнятої термінології. Висновки після кожного розділу, а також загальні висновки відповідають отриманим у дисертації науковим і практичним результатам. Рівень досліджень та глибина розгляду питань відповідає вимогам до докторських дисертацій. Оформлення дисертаційної роботи та реферату відповідає чинним в Україні вимогам.

Повнота викладу дисертаційних досліджень в опублікованих працях. Результати дисертації опубліковано в 43 наукових працях, серед яких: 30 статей у міжнародних та вітчизняних періодичних фахових виданнях, з яких 16 статей індексується у Scopus, 8 – у Index Copernicus, 6 статей у фахових виданнях України, 1 патент України на винахід, 12 публікацій у збірниках матеріалів міжнародних науково-технічних конференцій.

Відповідність змісту реферату основним положенням дисертації.
У рефераті стисло викладено основні результати дисертаційної роботи та повністю відображено сформульовані в ній наукові положення, висновки і рекомендації.

Зауваження до тексту дисертації та реферату

До змісту дисертаційної роботи та реферату є наступні зауваження:

1. У дисертації недостатньо висвітлено методику експериментальних досліджень.

2. Не обгрунтовано вибір температурного діапазону вимірювання в межах від 4,2 до 1300 К.

3. Не описано яким чином оцінювалась чутливість термоелектричних перетворювачів на основі запропонованих матеріалів.

4. Доцільно було б навести порівняльні характеристики розроблених термоелектричних перетворювачів з існуючими.

5. Доцільно було б до параметрів, наведених у „Переліку умовних позначень та символів”, додати одиниці вимірювань. Електронвольт (eV) не відноситься до символів, а є одиницею вимірювань, тому недоцільно його вносити до „Переліку умовних позначень та символів”.

6. Не всі підписи до рисунків містять посилання на джерела (наприклад, рис. 1.1 – 1.5).

7. У тексті дисертації зустрічаються граматичні та стилістичні помилки.

Загальний висновок

Наведені зауваження та побажання жодним чином не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи **Пашкевича В. З.** *«Розвиток фізичних засад створення чутливих елементів термометрів опору та термоелектричних перетворювачів»*, яка є завершеним науковим дослідженням, що містить отримані особисто здобувачем нові наукові результати, які вирішують важливу науково-прикладну проблему підвищення точності та стабільності температурних вимірювань у широкому температурному діапазоні, що розширюють та удосконалюють *фізичні засади* створення чутливих елементів термометрів опору і термоелектричних перетворювачів з покращеними метрологічними

та експлуатаційними характеристиками та розроблення принципів керування ними шляхом запровадженням сучасних методів моделювання їхніх властивостей, **відповідає** вимогам МОН України щодо оформлення дисертацій (наказ МОН України №40 від 12.01.2017 разом зі змінами згідно наказу МОН України №759 від 31.05.2019) та пунктам 7 та 9 Постанови Кабінету міністрів України від 17 листопада 2021 р. № 1197, а її автор **Пашкевич Володимир Зеновійович** заслуговує на присудження йому наукового ступеня доктора технічних наук зі спеціальності 05.11.04 – прилади та методи вимірювання теплових величин.

Офіційний опонент,
доктор технічних наук, професор,
завідувач відділу телеінформатики і медичної діагностики кафедри електроніки і інформаційних технологій
університету «Люблінська політехніка» (Польща)



Олександра Готра

Підпис Олександри Готри засвідчую:
магістр кафедри електроніки і інформаційних технологій
Технічного університету
«Люблінська політехніка» (Польща)

Катажина Зелінська

Katedra Elektroniki i Technik Informatycznych
starszy specjalista



mgr Katarzyna Zielińska

POLITECHNIKA LUBELSKA
Katedra Elektroniki i Technik Informatycznych
ul. Narutowicza 36A, 20-618 Lublin
tel. 81 538 43 09, fax 81 538 43 12